

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-319398

(43)Date of publication of application : 31.10.2002

(51)Int.CI.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-122449

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.2001

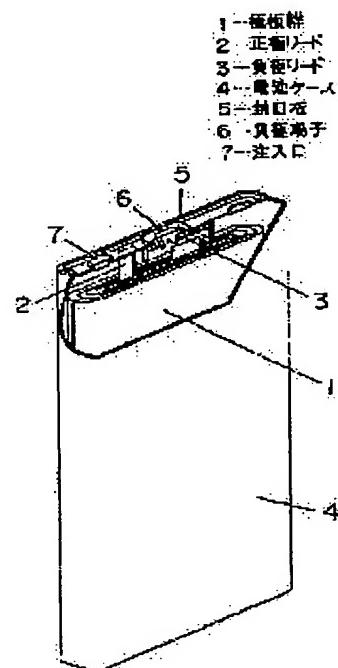
(72)Inventor : WATANABE SHOICHIRO
NAGAYAMA MASATOSHI
TAKENO MITSUHIRO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To heighten a discharge capacity, and to make a low temperature characteristic, a cycle characteristic, an overdischarge restoration characteristic and thermal stability in an overcharge time enhanced compatibly.

SOLUTION: A positive active material for a nonaqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode mixed with $LixCoyMWO_2$ ($1.10 \geq x \geq 0.9$, $0.98 \geq y \geq 0.85$, $0.02 \geq w \geq 0.15$, $z=1.8-2.2$, M is at least one kind or more of element selected from the group comprising Al, Cu, Zn, Mg, Ca, Ba and Sr) as the first positive active material, and $LiANiBM'COD$ ($1.02 \geq A \geq 0.3$, $0.98 \geq B \geq 0.5$, $0.02 \geq C \geq 0.5$, $D=1.8-2.2$, M' is at least one kind or more of element selected from the group comprising Co, Mn, Cr, Fe, V and Al as the second positive active material is used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-319398

(P2002-319398A)

(43)公開日 平成14年10月31日 (2002.10.31)

(51)Int.Cl.⁷H 01 M 4/58
4/02
10/40

識別記号

Z H V

F I

H 01 M 4/58
4/02
10/40

テマコード(参考)

5 H 0 2 9
C 5 H 0 5 0

Z H V Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 13 頁)

(21)出願番号

特願2001-122449(P2001-122449)

(22)出願日

平成13年4月20日 (2001.4.20)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 渡邊 庄一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 永山 雅敏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

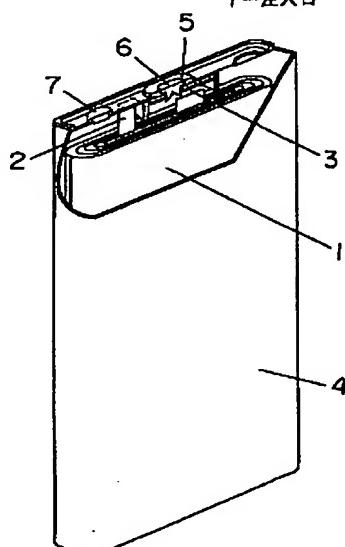
(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 放電容量が大きく、低温特性、サイクル特性、過放電回復特性、過充電時の電池の熱安定性の向上を両立した非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 正極第一活物質として $L_i_xCo_yM_{wO_z}$ ($1.10 \geq x \geq 0.9$, $0.98 \geq y \geq 0.8$, $5, 0.02 \leq w \leq 0.15$, $z = 1.8 \sim 2.2$, M は、 A_1 、 Cu 、 Zn 、 Mg 、 Ca 、 Ba 、 Sr から選ばれる少なくとも一種類以上の元素) と、正極第二活物質として $L_i_A N i_B M' c O_D$ ($1.02 \geq A \geq 0.3$, $0.98 \geq B \geq 0.5$, $0.02 \leq C \leq 0.5$, $D = 1.8 \sim 2.2$, M' は Co 、 Mn 、 Cr 、 Fe 、 V 、 A_1 から選ばれる少なくとも一種類以上の元素) を混合した正極をからなる非水電解質二次電池用正極活物質を用いる。

- 1—極板群
- 2—正極リード
- 3—負極リード
- 4—電池ケース
- 5—封口板
- 6—負極端子
- 7—注入口



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオン伝導性の非水電解質と、セパレータもしくはリチウムイオン導電性層と、正極第一活物質として $L_i_xC_{0,y}M_wO_z$ 、(1. 10 ≥ x ≥ 0. 9, 0. 98 ≥ y ≥ 0. 85, 0. 02 ≤ w ≤ 0. 15, z = 1. 8 ~ 2. 2, Mは、Al、Cu、Zn、Mg、Ca、Ba、Srから選ばれる少なくとも一種類以上の元素)と、正極第二活物質として $L_iANi_BM'cO_D$ (1. 02 ≥ A ≥ 0. 3, 0. 98 ≥ B ≥ 0. 5, 0. 02 ≤ C ≤ 0. 5, D = 1. 8 ~ 2. 2, M'はCo、Mn、Cr、Fe、V、Alから選ばれる少なくとも一種類以上の元素)を混合した正極を用いた非水電解質二次電池。

【請求項2】 上記正極第一活物質と正極第二活物質の混合比が重量比で95:5~30:70の範囲であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオン伝導性の非水電解質と、セパレータもしくはリチウムイオン導電性層と、正極第一活物質として $(L_i_{1-R}M_R)\alpha(Co_{1-S}Ms)\beta O_y$ (但し、0. 02 ≤ R + S ≤ 0. 15, α/β = 0. 90 ~ 1. 10, γ = 1. 8 ~ 2. 2, 添加元素MはAl、Cu、Zn、Mg、Ca、Ba、Srのなかから選ばれた1種)と、正極第二活物質として $L_iANi_BM'cO_D$ (1. 02 ≥ A ≥ 0. 3, 0. 98 ≥ B ≥ 0. 5, 0. 02 ≤ C ≤ 0. 5, D = 1. 8 ~ 2. 2, M'はCo、Mn、Cr、Fe、V、Alから選ばれる少なくとも一種類以上の元素)を混合した正極を用いた非水電解質二次電池。

【請求項4】 上記正極第一活物質と正極第二活物質の混合比が重量比で95:5~30:70の範囲であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 上記正極第一活物質の平均粒子径が5μmから20μmである請求項1~4のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 上記正極第一活物質の比表面積が0. 3m²/gから1. 2m²/gである請求項1~5のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 上記正極第二活物質の平均粒子径が2μmから20μmである請求項1~6のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】 上記正極第二活物質の比表面積が0. 3m²/gから1. 5m²/gである請求項1~7のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】 過放電防止回路を持たない請求項1~8のいずれかに記載の非水電解質二次電池を用いた電池システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明の属する技術分野は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装

置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いられる非水電解質二次電池とその電池及び周辺機器を含む電池システムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されている非水電解質二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度である特長を有している。ここで用いられる正極活物質としてはコバルト酸リチウム(LiCoO₂)、ニッケル酸リチウム(LiNiO₂)等がある。これらの活物質はリチウムに対し4V以上の電圧を有している。

【0003】 これら正極活物質のうちリチウム複合ニッケル酸化物は充放電容量は大きいものの、充放電を行うことにより、結晶格子が膨張収縮を繰り返すために、格子歪や構造破壊及び粒子の割れ等が発生し、充放電サイクルに伴う放電容量の低下を生じていた。(S. Yamada, M. Fujiwara and M. Kanda, J. Power Source, 54, 209 (1995)) また、充電状態においてはLiが脱離した状態では結晶構造が不安定であり、この状態で電池を加熱すると正極活物質が熱分解反応を起こし電池の安全性を低下する問題があった。そこでこの課題を解決するためにニッケルの一部を他の元素で置換することにより結晶格子の安定化を図り、サイクル特性および安全性の改善を行う報告がなされてきた。(例えばLi_yNi_xCo_{1-x}O₂:特開昭63-299056号公報、Li_xM_yN_zO₂ (但し、MはFe、Co、Niの中から選ばれた少なくとも一種で、NはTi、V、Cr、Mnの中から選ばれた少なくとも一種):特開平4-267053号公報)などが提案されている。

【0004】 上記のようにリチウム複合ニッケル酸化物のニッケルの一部を他の元素で置換すると、充放電容量が大きくなり、過充電状態で負極に与える余剰リチウム量が少ないために過充電時においては高い安全性が維持できる。が、低温におけるリチウムイオンの結晶格子内の拡散が遅いことから著しく放電性能が劣化する。さらに、電池構成後の初回充電と放電の容量差(不可逆容量)が大きく、電池容量が正極規制になるために電池が過放電状態に置かれた場合には正極電位が0V近くまで降下し、正極活物質の還元分解により電池の回復特性が著しく劣化するという問題がある。この問題のためニッケルの一部を他の元素で置換したリチウム複合ニッケル酸化物は市場においてまだ普及していない。

【0005】 また一方、現在では電池の外側に過放電を防止する電気回路を設けて過放電そのものを防止する方法が用いられているが過放電を防止する電気回路が存在することによって、電池を使用する機器または電池パックなどのコストが高くなる問題がある。

【0006】 この電池系において、電池電圧が0Vにな

るまで放電を行うと、正極の不可逆容量が負極の不可逆容量よりも小さいために負極容量規制となり負極の電位が、集電体に用いた銅やニッケルの溶解電位（3V附近）以上になってしまい、電解液中に銅やニッケルが溶解する。そして再度電池が充電された場合、負極活物質上にこれらの金属化合物が析出しリチウムの充放電反応を阻害するため電池特性が劣化する問題があった。これを防止するために、あらかじめ負極にリチウム金属を貼りつけることにより、電池電圧が0Vになっても負極の電位が銅やニッケルの溶解電位まで上がらないようにする方法（特許3030996号）が報告されている。また、正極に不可逆容量の大きい、 LiMnO_2 などを正極に添加する方法（特開平07-288124号公報）で解決する方法が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、負極に金属リチウムを貼りつける方法では、電池を構成する際に、あらかじめその金属リチウム分の体積を確保する必要があり、電池の体積エネルギー密度を上げる際の妨げとなる。また、 LiMnO_2 を正極に添加した場合、 LiMnO_2 が不可逆容量は大きいが、 LiCoO_2 に比べ、その可逆充放電容量は少ないため、 LiMnO_2 を添加することによって LiCoO_2 のみで活物質とした電池に対して容量が低下する。

【0008】このような問題を解決するために特開2000-340229号公報、特開2000-340228号公報で $\text{Li}_{x}\text{CoO}_2$ （xは、電池組立時の値であり、 $1.01 \leq x \leq 1.10$ ）と上記ニッケルの一部を他の元素で置換したリチウム複合ニッケル酸化物の $\text{Li}_{y}\text{Ni}_s\text{Co}_{1-s}\text{MO}_2$ （yは、電池組立時の値であり、 $1.01 \leq y \leq 1.10$ 、 $0.65 \leq s \leq 0.90$ ）を正極に含有した非水二次電池が提案されている。

【0009】しかしながら、上記のように $\text{Li}_{x}\text{CoO}_2$ の混合により過放電に対して効果を有しても、 $\text{Li}_{x}\text{CoO}_2$ は、充電状態においてもまだ結晶構造内に半分のリチウムを有しているため（ $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ ）、この電池が何らかの理由で過充電された場合、負極上に過剰なリチウムが析出し電池の安全性を著しく損なう課題を残している。

【0010】

【発明が解決しようとする手段】この課題を解決するために本発明は、主として正極活物質を第一活物質として $\text{Li}_{x}\text{Co}_y\text{M}_w\text{O}_z$ 、 $(1.10 \geq x \geq 0.9, 0.98 \geq y \geq 0.85, 0.02 \leq w \leq 0.15, z = 1.8 \sim 2.2, M$ は、Al、Cu、Zn、Mg、Ca、Ba、Srから選ばれる少なくとも一種類以上の元素）と、正極第二活物質として $\text{Li}_{A}\text{N}_{B}\text{M}'_{C}\text{O}_D$ $(1.02 \geq A \geq 0.3, 0.98 \geq B \geq 0.5, 0.02 \leq C \leq 0.5, D = 1.8 \sim 2.2, M'$ はCo、Mn、Cr、Fe、V、Alから選ばれる少なくとも一種類以上

の元素）を混合し、放電容量の低下と過放電特性の改善を得るものである。

【0011】上記のように正極活物質として異種元素を導入したリチウム複合ニッケル酸化物と異種元素を導入したリチウム複合コバルト酸化物の2種類を少なくとも含むことにより下記のような効果を有する。

【0012】1) 過放電特性に優れる

2) 過充電安全性に優れる

3) 充放電容量が高い

上記の効果は2種類の活物質それぞれに異種元素を導入することによってそれぞれの活物質で改良された、もしくはそれぞれの活物質に固有の特性である。

【0013】さらに、2種類を混合することにより、下記のような相乗効果を有する。すなわち、異種元素を導入したリチウム複合コバルト酸化物は安全性が向上する一方で、導入された元素が酸化されて溶出するために高温での保存特性が低下するというデメリットがある。それに対し、本願発明では異種元素を導入したリチウム複合ニッケル酸化物を混合することにより上記酸化反応をリチウム複合コバルト酸化物とリチウム複合ニッケル酸化物との電子交換により解消することができる。つまり、4つ目の効果として保存特性に優れるものである。

【0014】またさらに、導入する異種元素が正極活物質のリチウムの一部とニッケルもしくはコバルトの一部の両方を置換することがさらに効果的である。これはリチウム層に異種元素が入ることにより過充電状態での熱安定性が向上することと、遷移金属層に入ることにより充放電による結晶構造の歪みが解消されサイクル特性が向上することによる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の正極第一活物質の組成式 $\text{Li}_{x}\text{Co}_y\text{M}_w\text{O}_z$ 、 $(1.10 \geq x \geq 0.9, 0.98 \geq y \geq 0.85, 0.02 \leq w \leq 0.15, z = 1.8 \sim 2.2, M$ は、Al、Cu、Zn、Mg、Ca、Ba、Srから選ばれる少なくとも一種類以上の元素）において、添加元素Mの添加量を 0.15 以上とした場合には、正極の構造安定化はさらに向上するが、電池容量の低下が大きくなるという欠点を生じる。また、 0.02 未満では構造安定化の十分な効果は得られない。このことから添加元素Mの添加量は $0.02 \leq w \leq 0.15$ とする必要がある。

【0016】前記正極第一活物質の平均粒径を $5 \mu\text{m}$ 以下とした場合には、正極中からのガス発生量が多くなったことが原因として考えられるサイクル劣化が生じ、 $20 \mu\text{m}$ 以上とした場合にも高負荷特性や電池容量が低下する課題が生じた。このことから平均粒径は $5 \sim 20 \mu\text{m}$ とするのが好ましい。

【0017】また同様に比表面積を $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下にした場合には、高負荷特性や電池容量が低下し、 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上にした場合には、正極中からのガス発生

量が多くなったことが原因として考えられるサイクル劣化が生じた。このことから比表面積は $0.3 \sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ とするのが好ましい。

【0018】本発明の正極第二活物質 $\text{Li}_{1-\alpha}\text{Ni}_\beta\text{M}'_\gamma\text{O}_D$ ($1.02 \geq A \geq 0.3$ 、 $0.98 \geq B \geq 0.5$ 、 $0.02 \leq C \leq 0.5$ 、 $D = 1.8 \sim 2.2$ 、 M' は Co 、 Mn 、 Cr 、 Fe 、 V 、 Al から選ばれる少なくとも一種類以上の元素)において、添加元素 M' の添加量を 0.5 以上とした場合には、正極の構造安定化はさらに向上するが、リチウムニッケル酸化物の特徴である電池容量の低下が大きくなるという課題が生じる。また、 0.02 未満では構造安定化は得られない。このことから添加元素 M' の添加量は $0.02 \geq C \geq 0.5$ とする必要がある。

【0019】本発明の正極第二活物質の平均粒径を $2 \mu\text{m}$ 以下とした場合には、正極中からのガス発生量が多くなったことが原因として考えられるサイクル劣化が生じ、 $20 \mu\text{m}$ 以上とした場合にも高負荷特性や電池容量が低下する課題が生じた。このことから平均粒径は $2 \sim 20 \mu\text{m}$ とするのが好ましい。

【0020】また同様に比表面積を $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下にした場合には、高負荷特性や電池容量が低下し、 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上にした場合には、正極中からのガス発生量が多くなったことが原因として考えられるサイクル劣化が生じた。このことから比表面積は $0.3 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ とするのが好ましい。

【0021】前記正極第二活物質は、高温で加熱合成すると、可逆充放電容量が低下するため、 750°C から 1000°C の温度範囲で加熱合成されたものが最も効果的である。

【0022】正極第一活物質と正極第二活物質は重量比で $95:5 \sim 30:70$ の範囲で混合することが好ましい。正極第二活物質が 5% よりも少ないと過放電後の回復特性がやや劣り、また、正極第二活物質が 70% よりも多いと低温特性がやや劣る。

【0023】本発明の請求項1の正極第一活物質と正極第二活物質はリチウム塩とコバルトもしくはニッケルの原材料と添加元素 M もしくは M' を含んだ原材料を所望の活物質のモル比になるように混合して焼成することにより得られる。

【0024】本発明の請求項3の正極第一活物質を合成するためには、まずコバルト原材料と添加元素 M を含んだ原材料を水溶液中に溶解させる。この時これらの原材料は硫酸塩が好ましい。この混合溶液中に溶液の pH を制御しながらアルカリ水溶液を連続的に滴下し、コバルトと添加元素 M の共沈物である水酸化物(以下、これを前駆体と呼ぶ。)を合成する。さらに、この前駆体とリチウム原材料及び添加元素 M を含む原材料を混合し焼成することで得られる。

【0025】ここで合成した正極活物質が目的の構造に

なっているということは以下の理由による。第一に合成時に加えた各元素のモル比により、前駆体として合成された水酸化物中のコバルト及び添加元素 M は、水酸基と配位するすべての6配位位置を占めていること。第二にこの前駆体を用いて正極活物質を合成する際に、 $\text{LiC}\alpha\text{O}_2$ のリチウム位置を混合するリチウム原材料中のリチウムと添加元素 M がすべて占めるように混合して合成していることである。このような方法で合成された活物質はX線回折による厳密な分析では $(\text{Li}_{1-\alpha}\text{RM}_\alpha)\alpha(\text{Co}_{1-\beta}\text{Ms})\beta\text{O}_\gamma$ (但し、 $0.02 \leq R + S \leq 0.15$ 、 $\alpha/\beta = 0.90 \sim 1.10$ 、 $\gamma = 1.8 \sim 2.2$ 、添加元素 M は Al 、 Cu 、 Zn 、 Mg 、 Ca 、 Ba 、 Sr のなかから選ばれた1種)で表される。

【0026】言い換えれば、前駆体に含まれているコバルトと添加元素 M のモル数のトータルと、後に混合するリチウムと添加元素 M のモル数のトータルが同じであることから、後に加えた添加元素 M は、合成した正極活物質の結晶構造中の空きサイトであるリチウム位置に置換されることになる。これは得られた正極活物質の結晶構造解析における構造最適化からもわかる。

【0027】以上により、添加元素 M とコバルトからなる金属酸化物層と添加元素 M とリチウムからなる層の結合力を強化させ、過充電状態においてより高い熱安定性を有した正極活物質を提供できる。

【0028】また、正極第二活物質に上記請求項3の正極第一活物質と同様の方法で作製したリチウムニッケル酸化物を用いることができる。その場合、上述したようにリチウム層に異種元素が入ることにより過充電状態での熱安定性が向上することと、遷移金属層に入ることにより充放電による結晶構造の歪みが解消されサイクル特性が向上するという効果が正極第一活物質と同様に得られる。

【0029】これら2種類の活物質は負極の不可逆容量と一致するように混合比を調整して混合し(具体的には上記正極第一活物質と正極第二活物質の混合比が重量比で $95:5 \sim 30:70$ の範囲)正極を構成することにより目的の非水電解質二次電池が得られる。

【0030】本発明の電池は、電池のシステムとして過放電防止用の回路がないシステムにおいて最も効果的で、安全、高容量、安価な電池システムが供給できる。

【0031】上記電池のシステムとは、電池と電池を制御するための周辺回路、充電機器及びその電池を搭載する機器すべてをまとめたものである。

【0032】本発明の正極活物質を合成する際の原材料については、リチウム塩として炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウムが望ましくその中でも特に水酸化リチウム、炭酸リチウムが望ましい。また、アルミニウム源としては、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、硫酸アルミニウム等を用いることが

出来る。コバルト源としては、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、酸化コバルト、弗化コバルト等を用いることが出来る。銅源としては、酸化銅、硫酸銅、炭酸銅、酢酸銅、蔥酸銅、塩化銅、硫化銅等を用いることが出来る。亜鉛源としては、酸化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、フッ化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫化亜鉛等が挙げられる。マグネシウム塩としては、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、フッ化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、蔥酸マグネシウム、硫化マグネシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。カルシウム塩としては、酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム、フッ化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫化カルシウム、水酸化カルシウム等、ストロンチウム源としては、酸化ストロンチウム、塩化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、蔥酸ストロンチウム、フッ化ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、硫化ストロンチウム等、バリウム源としては、酸化バリウム、塩化バリウム、炭酸バリウム、フッ化バリウム、蔥酸バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、硫化バリウム等を用いることが出来る。

【0033】特に添加元素の化合物と母体となるコバルト、ニッケルの塩の種類を統一し、溶解してコバルトないしはニッケルと共に晶させた場合に原子レベルでの均一な混合が可能となりより良好な性能が得られる。塩の種類としては硫酸塩がもっとも好ましい。

【0034】負極材料としては、リチウムをドープ・脱ドープすることが可能な材料を使用して構成する。リチウムをドープ・脱ドープすることが可能な材料としては、合金材料や熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭素等の炭素材料やポリアセチレン、ポリピロール、ポリアセン等のポリマー、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 TiS_2 等のリチウム含有遷移金属酸化物あるいは遷移金属硫化物などが挙げられる。

【0035】ハードカーボンなど初期の充放電における不可逆容量が大きい炭素材料を負極に用いた場合、特に過放電時に負極の電位上昇による劣化が発生する。このような場合には本発明の正極第二活物質の添加量を多くすれば正極の不可逆容量も大きくなり上記の負極の電位上昇を防いで過放電劣化を改善することができる。

【0036】本発明に用いられる非水電解質は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、公知の材料及び添加剤を使用することができる。なかでもエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）など

の環状カーボネート類とジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの非環状カーボネート類との混合系または環状カーボネートと非環状カーボネート及びギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類との混合系や環状が好ましい。

【0037】本発明に用いる非水電解質二次電池のリチウム塩としては、本発明では特に限定されず、非水電解質二次電池で通常用いられているものがいずれも使用できる。具体的には、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiIB}[\text{C}_6\text{F}_3(\text{CF}_3)_2 - 3, 5]_4$ 等が使用できる。またこれらのリチウム塩は2種類以上を混合して用いてよい。

【0038】本発明に用いる非水電解質二次電池の電解質としては、本発明では特に限定されず、非水電解質二次電池で通常用いられているものがいずれも使用できる。またこれらの電解質を2種類以上混合することも同様の効果を得ることが出来る。

【0039】また正極活性物質、負極材料は接着剤および導電剤と混練し極板に加工するが、以下のようなものが使用可能である。

【0040】本発明に用いられる負極用接着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。これらの材料を単独又は混合物として用いることができる。またこれらの材料の中でより好ましい材料は、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレンーアクリル酸共重合体または前記材料の（Na⁺）イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体または前記材料の（Na⁺）イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体または前記材料の（Na⁺）イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体または前記材料の（Na⁺）イオン架橋体である。

【0041】本発明に用いられる負極用導電剤は、電子伝導性材料であれば何でもよい。なかでも、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、負極材料に対して1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。負極材料それ自身が電子伝導性を有する場合は、導電材を添加しなくても構わない。

【0042】本発明に用いられる負極用集電体は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよいが、銅あるいは銅合金など過放電時に正極電位（約3.5V vs. Li/Li⁺）にて酸化溶解するようなものに対して本発明は最も効果的である。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。ま

た、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0043】本発明で使用される正極用導電剤は、用いる正極活物質の充放電電位において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。なかでも、人造黒鉛、アセチレンブラックが特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、正極活物質に対して $1 \sim 50$ 重量%が好ましく、特に $1 \sim 30$ 重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、 $2 \sim 15$ 重量%が特に好ましい。

【0044】本発明に用いられる正極用結着剤は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。これらの材料を単独又は混合物として用いることができる。またこれらの材料の中でより好ましい材料はポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)である。

【0045】本発明に用いられる正極用集電体は、用いる正極活物質の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0046】電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。フィラーの添加量は特に限定されないが、電極合剤に対して $0 \sim 30$ 重量%が好ましい。

【0047】本発明における負極板と正極板の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面が存在していることが好ましい。

【0048】本発明に用いられるセパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した正負極材料、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であるものが望ましい。セパレータの厚みは、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ のものを用いることができる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には $30 \sim 80\%$ であることが望ましい。

【0049】また、ポリマー材料に、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される有機電解液を吸収保持させたものを正極合剤、負極合剤に含ませ、さらに有機電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータを正極、負極と一体化した電池を構成することも可能である。このポリマー材料としては、有機電解液

を吸収保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が好ましい。

【0050】本発明の具体的な実施の形態を図面を参照しながら以下に説明する。図1に本実施例で用いた角型非水電解質二次電池(幅 34 mm 、高さ 50 mm)を示す。この図より明らかのように、セパレータを介して、帯状正極板と負極板を複数回渦巻状に巻回して、極板群1が構成される。正極板と負極板にはそれぞれアルミニウム製正極リード2およびニッケル製負極リード3を溶接している。極板群の上部にポリエチレン樹脂製絶縁リングを装着し、アルミニウム製電池ケース4内に収容する。正極リード2の他端をアルミニウム製封口板5にスポット溶接し、また負極リード3の他端は封口板5の中心部にあるニッケル製負極端子6の下部にスポット溶接する。電池ケース4の開口部周囲と封口板5とをレーザ溶接し、所定量の非水電解液を注入口8から注入する。最後に注入口8をアルミニウム製の栓を用いてレーザ溶接し、電池が完成する。ここでは角型電池を用いて説明を行ったが、本願発明はコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなどいずれの電池の形状にも適用できる。

【0051】(実施例1) 正極第一活物質として組成式 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ を用いる。この正極活物質は、 $0.9 \text{ mol}/1$ の硫酸コバルトと $0.1 \text{ mol}/1$ の硫酸アルミニウムを溶解させた混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下し、その時のpHを 10 から 13 になるように調整して各材料を連続供給しながら前駆体の合成を行った。この結果水酸化物の $(\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{OH}_2$ を得た。その後この前駆体と、炭酸リチウムを前駆体中のコバルトとアルミニウムの合計モルのモル比が、 $\text{Li} : (\text{Co} + \text{Al}) = 1 : 1$ になるように混合し、 600°C で仮焼成を行った後、粉碎し、 900°C で再度焼成を行い、粉碎、分級した後、本発明の正極第一活物質材料とした。尚、焼成時間は各々 10 時間で空気雰囲気で行った。

【0052】正極第二活物質として組成式 $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{CoO}_2$ を用いる。この正極活物質は、 $0.85 \text{ mol}/1$ の硫酸ニッケルと $0.15 \text{ mol}/1$ の硫酸コバルトを溶解させた混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下し、その時のpHを 10 から 13 になるように調整して各材料を連続供給しながら前駆体の合成を行った。この結果水酸化物の $(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})\text{OH}_2$ を得た。その後この前駆体と、水酸化リチウムを前駆体中のニッケルとコバルトとの合計モル、水酸化リチウム中のリチウム及び前駆体中のニッケル、コバルトのモル比が、 $1 : 0.85 : 0.15$ になるように混合し、 600°C で仮焼成を行った後、粉碎し、 800°C で再度焼成を行い、粉碎、分級した後、本発明の正極第二活物質材料と

した。尚、焼成時間は各々 10 時間で焼成は酸素雰囲気下で行った。

【0053】このようにして得られた正極第一活物質 $L_iCo_{0.9}Al_{0.1}O_2$ と正極第二活物質 $L_iNi_{0.85}C_{0.15}O_2$ を 70 : 30 の割合で混合しトータルの正極活物質とした。

【0054】このトータルの正極活物質 100 重量部に導電材としてアセチレンブラック 3 重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンが 5 重量部になるようにポリフッ化ビニリデンの N-メチルピロリジノン溶液を調整し、搅拌混合してペースト状の正極合剤を得た。次に、厚さ 20 μm のアルミニウム箔を集電体とし、その両面に前記ペースト状正極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーで圧延を行い、所定寸法に裁断して正極板とした。

【0055】また、負極は以下のように作製した。まず、平均粒径が約 20 μm になるように粉碎、分級した鱗片状黒鉛と結着剤のスチレン／ブタジエンゴム 3 重量部を混合した後、黒鉛に対しカルボキシメチルセルロースが 1 % となるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を加え、搅拌混合しペースト状負極合剤とした。厚さ 15 μm の銅箔を集電体とし、その両面にペースト状の負極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して負極板とした。

【0056】そして、上述のように作製した帯状の正極、負極および厚さ 25 μm の微多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを渦巻状に巻回し、非水電解液にはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを 30 : 70 の割合で調整した溶媒に 1.0 mol/l の L_iPF_6 を溶解したものを用い、これを注液した後密封栓した。このようにして作製した電池を本発明の電池 1 とした。

【0057】(実施例 2) 前駆体として合成した水酸化物の $(Co_{0.9}Cu_{0.1})OH_2$ を用いて、炭酸リチウムを前駆体中のコバルトと銅の合計モルにおいて、 $L_i : (Co + Cu) = 1 : 1$ になるように混合し、実施例 1 と同様の条件下で合成した正極第一活物質を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、本発明の電池 2 とした。

【0058】(実施例 3) 前駆体として合成した水酸化物の $(Co_{0.9}Zn_{0.1})OH_2$ を用いて、炭酸リチウムを前駆体中のコバルトと亜鉛の合計モル比において、 $L_i : (Co + Zn) = 1 : 1$ になるように混合し、実施例 1 と同様の条件下で合成した正極を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、本発明の電池 3 とした。

【0059】(実施例 4) 前駆体として合成した水酸化物の $(Co_{0.9}Mg_{0.1})OH_2$ を用いて、炭酸リチウムを前駆体中のコバルトとマグネシウムの合計モル比において、 $L_i : (Co + Mg) = 1 : 1$ になるように混合し、実施例 1 と同様の条件下で合成した正極を用いた以

外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、本発明の電池 4 とした。

【0060】(実施例 5) 前駆体として合成した水酸化物の $(Co_{0.9}Ca_{0.1})OH_2$ を用いて、炭酸リチウムを前駆体中のコバルトとカルシウムの合計モル比において、 $L_i : (Co + Ca) = 1 : 1$ になるように混合し、実施例 1 と同様の条件下で合成した正極を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、本発明の電池 5 とした。

【0061】(実施例 6) 前駆体として合成した水酸化物の $(Co_{0.9}Ba_{0.1})OH_2$ を用いて、炭酸リチウムを前駆体中のコバルトとバリウムの合計モル比において、 $L_i : (Co + Ba) = 1 : 1$ になるように混合し、実施例 1 と同様の条件下で合成した正極を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、本発明の電池 6 とした。

【0062】(実施例 7) 前駆体として合成した水酸化物の $(Co_{0.9}Sr_{0.1})OH_2$ を用いて、炭酸リチウムを前駆体中のコバルトとストロンチウムの合計モル比において、 $L_i : (Co + Sr) = 1 : 1$ になるように混合し、実施例 1 と同様の条件下で合成した正極を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、本発明の電池 7 とした。

【0063】(実施例 8) 正極活物質として、第一活物質として組成式 $(L_i_{0.95}Al_{0.05}) (Co_{0.9}A_{1.0})O_2$ を用いる。この正極活物質は、0.9 mol / 1 の硫酸コバルトと 0.1 mol / 1 の硫酸アルミニウムを溶解させた混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下し、その時の pH を 10 から 13 になるように調整して各材料を連続供給しながら前駆体の合成を行った。この結果水酸化物の $(Co_{0.9}Al_{0.1})OH_2$ を得た。その後この前駆体と、炭酸リチウム及び水酸化アルミニウムを前駆体中のコバルトとアルミニウムの合計モル、炭酸リチウム中のリチウム及び水酸化アルミニウム中のアルミニウムのモル比が、 $(Co + Al) : L_i : A_1 = 1 : 0.95 : 0.05$ になるように混合し、600°C で仮焼成を行った後、粉碎し、900°C で再度焼成を行い、粉碎、分級した後、本発明の正極第一活物質材料とした。尚、焼成時間は各々 10 時間で空気雰囲気で行った。

【0064】正極第二活物質として組成式 $L_i_{0.85}Ni_{0.15}CoO_2$ を用いる。この正極活物質は、0.85 mol / 1 の硫酸ニッケルと 0.15 mol / 1 の硫酸コバルトを溶解させた混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下し、その時の pH を 10 から 13 になるように調整して各材料を連続供給しながら前駆体の合成を行った。この結果水酸化物の $(Ni_{0.85}Co_{0.15})OH_2$ を得た。その後この前駆体と、水酸化リチウムを前駆体中のニッケルとコバルトとの合計モル、水酸化リチウム中のリチウム及び前駆体中のニッケル、コバルトのモル比におい

て、1 : 0. 85 : 0. 15 になるように混合し、60°Cにおいて仮焼成を行った後、粉碎し、800°Cで再度焼成を行い、粉碎、分級した後、本発明の正極第一活物質材料とした。尚、焼成時間は各々10時間で焼成は酸素雰囲気下で行った。

【0065】このようにして得られた正極第一活物質 ($\text{Li}_{0.95}\text{Al}_{0.05}$) ($\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.1}$) O_2 と正極第二活物質 ($\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$) を70 : 30の割合で混合しトータルの正極活物質とした。上記正極活物質を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、本発明の電池8とした。

【0066】(実施例9) 前駆体として合成した水酸化物の ($\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$) OH_2 を用いて、炭酸リチウム及び炭酸銅を前駆体中のコバルトと銅の合計モル、炭酸リチウム中のリチウム及び炭酸銅中の銅のモル比が、 $(\text{Co} + \text{Cu}) : \text{Li} : \text{Cu} = 1 : 0. 95 : 0. 05$ になるように混合し、実施例1と同様の条件下で合成した正極第一活物質を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、本発明の電池9とした。

【0067】(実施例10) 前駆体として合成した水酸化物の ($\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$) OH_2 を用いて、炭酸リチウム及び酸化亜鉛を前駆体中のコバルトと亜鉛の合計モル、炭酸リチウム中のリチウム及び酸化亜鉛中の亜鉛のモル比が、 $(\text{Co} + \text{Zn}) : \text{Li} : \text{Zn} = 1 : 0. 95 : 0. 05$ になるように混合し、実施例1と同様の条件下で合成した正極を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、本発明の電池10とした。

【0068】(実施例11) 前駆体として合成した水酸化物の ($\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}$) OH_2 を用いて、炭酸リチウム及び塩基性炭酸マグネシウムを前駆体中のコバルトとマグネシウムの合計モル、炭酸リチウム中のリチウム及び炭酸マグネシウム中のマグネシウムのモル比が、 $(\text{Co} + \text{Mg}) : \text{Li} : \text{Mg} = 1 : 0. 95 : 0. 05$ になるように混合し、実施例1と同様の条件下で合成した正極を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、本発明の電池11とした。

【0069】(実施例12) 前駆体として合成した水酸化物の ($\text{Co}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}$) OH_2 を用いて、炭酸リチウム及び炭酸カルシウムを前駆体中のコバルトとカルシウムの合計モル、炭酸リチウム中のリチウム及び炭酸カルシウム中のカルシウムのモル比が、 $(\text{Co} + \text{Ca}) : \text{Li} : \text{Ca} = 1 : 0. 95 : 0. 05$ になるように混合し、実施例1と同様の条件下で合成した正極を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、本発明の電池12とした。

【0070】(実施例13) 前駆体として合成した水酸化物の ($\text{Co}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}$) OH_2 を用いて、炭酸リチウム及び炭酸バリウムを前駆体中のコバルトとバリウムの合計モル、炭酸リチウム中のリチウム及び炭酸バリウム中のバリウムのモル比が、 $(\text{Co} + \text{Ba}) : \text{Li} : \text{Ba} = 1 : 0. 95 : 0. 05$ になるように混合し、実施例1と同様にして電池を作製し、本発明の電池13とした。

= 1 : 0. 95 : 0. 05 になるように混合し、実施例1と同様の条件下で合成した正極を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、本発明の電池13とした。

【0071】(実施例14) 前駆体として合成した水酸化物の ($\text{Co}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}$) OH_2 を用いて、炭酸リチウム及び炭酸ストロンチウムを前駆体中のコバルトとストロンチウムの合計モル、炭酸リチウム中のリチウム及び炭酸ストロンチウム中のストロンチウムのモル比が、 $(\text{Co} + \text{Sr}) : \text{Li} : \text{Sr} = 1 : 0. 95 : 0. 05$ になるように混合し、実施例1と同様の条件下で合成した正極を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、本発明の電池14とした。

【0072】(実施例15) 正極第二活物質として、前駆体として合成した水酸化物の ($\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}$) OH_2 を水酸化リチウムと混合し実施例1と同様の条件下で合成した正極第二活物質を用いた以外は実施例1と同様の条件下で電池を作製し、本発明の電池15とした。

【0073】(実施例16) 正極第二活物質として、前駆体として合成した水酸化物の ($\text{Ni}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}$) OH_2 を水酸化リチウムと混合し実施例1と同様の条件下で合成した正極第二活物質を用いた以外は実施例1と同様の条件下で電池を作製し、本発明の電池16とした。

【0074】(実施例17) 正極第二活物質として、前駆体として合成した水酸化物の ($\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}$) OH_2 を水酸化リチウムと混合し実施例1と同様の条件下で合成した正極第二活物質を用いた以外は実施例1と同様の条件下で電池を作製し、本発明の電池17とした。

【0075】(実施例18) 正極第二活物質として、前駆体として合成した水酸化物の ($\text{Ni}_{0.85}\text{V}_{0.15}$) OH_2 を水酸化リチウムと混合し実施例1と同様の条件下で合成した正極第二活物質を用いた以外は実施例1と同様の条件下で電池を作製し、本発明の電池18とした。

【0076】(実施例19) 正極第二活物質として、前駆体として合成した水酸化物の ($\text{Ni}_{0.85}\text{Al}_{0.15}$) OH_2 を水酸化リチウムと混合し実施例1と同様の条件下で合成した正極第二活物質を用いた以外は実施例1と同様の条件下で電池を作製し、本発明の電池19とした。

【0077】(実施例20) 正極第二活物質として、前駆体として合成した水酸化物の ($\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}$) OH_2 を水酸化リチウムと混合し実施例1と同様の条件下で合成した正極第二活物質を用いた以外は実施例1と同様の条件下で電池を作製し、本発明の電池20とした。

【0078】(実施例21) 負極材料として黒鉛粒子を液層のピッチ成分中で混練したのち不活性雰囲気下100°Cで焼成した不可逆容量の非常に小さい炭素材料を用い、正極第一活物質と正極第二活物質の混合比を97 : 3とした以外は実施例1と同様の条件下で電池を作製し、本発明の電池21とした。

【0079】(実施例22) 負極材料として黒鉛粒子を液層のピッチ成分中で混練したのち不活性雰囲気下100℃で焼成した不可逆容量の非常に小さい炭素材料を用い、正極第一活物質と正極第二活物質の混合比を95:5とした以外は実施例1と同様の条件下で電池を作製し、本発明の電池21とした。

【0080】(実施例23) 負極材料として不可逆容量の非常に大きいハードカーボンを用い、正極第一活物質と正極第二活物質の混合比を30:70とした以外は実施例1と同様の条件下で電池を作製し、本発明の電池23とした。

【0081】(実施例24) 負極材料として不可逆容量の非常に大きいハードカーボンを炭素材料を用い、正極第一活物質と正極第二活物質の混合比を20:80とした以外は実施例1と同様の条件下で電池を作製し、本発明の電池24とした。

【0082】(比較例1) 水酸化物の $\text{Co}(\text{OH})_2$ と炭酸リチウムをリチウム:コバルトのモル比が等モルになるように混合し、実施例1の正極第一活物質と同様の条件下で合成した LiCoO_2 を正極に用いて上記の電池を作製し、本発明の比較の電池25とした。

【0083】(比較例2) 水酸化物の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と水酸化リチウムをリチウム:ニッケルのモル比が等モルになるように混合し、実施例1の正極第二活物質と同様の条件下で合成した LiNiO_2 正極を用いて上記の電池を作製し、本発明の比較の電池26とした。

【0084】(比較例3) 前駆体として合成した水酸化物の $(\text{Co}_{0.85}\text{Al}_{0.15})\text{OH}_2$ と炭酸リチウムをリチウム:コバルト+アルミニウムのモル比が等モルになるように混合し、実施例1と同様の条件下で合成した正極を用いて上記の電池を作製し、本発明の比較の電池27とした。

【0085】(比較例4) 前駆体として合成した水酸化物の $(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})\text{OH}_2$ と水酸化リチウムをリチウム:ニッケル+コバルトのモル比が等モルになるように混合し、実施例1の正極第二活物質と同様の条件下で合成した $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ を正極に用いて上記の電池を作製し、本発明の比較の電池28とした。

【0086】(比較例5) 水酸化物の $\text{Co}(\text{OH})_2$ と炭酸リチウムをリチウム:コバルトのモル比が等モルになるように混合し、実施例1の正極第一活物質と同様の条件下で合成した LiCoO_2 と前駆体として合成した $(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})\text{OH}_2$ からなる水酸化物と水酸化

リチウムをリチウム:ニッケル+コバルトのモル比が等モルになるように混合し、実施例1の正極第二活物質と同様の条件下で合成した正極を30:70の割合で混合した正極を用いて上記の電池を作製し、本発明の比較の電池29とした。

【0087】なお本実施例では、正極第一活物質、正極第二活物質それぞれに導入する異種元素を1種類としたが、2種以上の異種元素を導入して同様の効果があることを別途確認した。

【0088】実施例1～24及び比較例1～5で作成した本発明の電池および比較の電池を環境温度20℃で充放電サイクルを行った。充電条件は最大電流600mA、充電終止電位が4.2Vの定電圧充電を2時間とした。放電条件は電流値600mA、放電終止電位3.0Vの定電流で行うこととし、初期容量の評価およびサイクル特性の評価を行った。

【0089】また、低温特性の評価として充電を20℃で最大電流600mA、充電終止電位が4.2Vの定電圧充電を2時間行った後、-20℃で6時間電池を放置した後電流値600mA、放電終止電位3.0Vの定電流で行った。

【0090】また、保存特性の評価として20℃で初期容量を評価したのち、充電状態の電池を60℃で20日間放置した後に再度、20℃で同様の充放電条件にて充放電試験を行い、容量の回復率を測定した。

【0091】また、過放電回復特性の評価として20℃で初期容量を評価したのち、放電状態の電池に1kΩの抵抗を接続した状態で45℃で3週間放置し過放電状態を経過させた後に再度、20℃で同様の充放電条件にて充放電試験を行い、容量の回復率を測定した。

【0092】また、安全性試験として電池を充電状態より900mAの電流値で連続的に過充電試験を行い電池の安全性を評価した。

【0093】(表1)に実施例および比較例の電池の正極活物質組成、(表2)に初期容量、-20℃放電容量、500サイクル経過後の1サイクル目の電池容量に対する容量維持率、45℃での過放電経過後の回復特性、900mAでの過充電試験(n=20)での異常発熱率を示す。ここで異常発熱とはセパレータの耐熱温度である120℃を超えた場合とした。

【0094】

【表1】

	正極活物質		第一:第二 混合比率
	第一活物質	第二活物質	
実施例1	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例2	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例3	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例4	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例5	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例6	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例7	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例8	$(\text{Li}_{0.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例9	$(\text{Li}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例10	$(\text{Li}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例11	$(\text{Li}_{0.95}\text{Mg}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例12	$(\text{Li}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例13	$(\text{Li}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例14	$(\text{Li}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例15	$(\text{Li}_{0.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例16	$(\text{Li}_{0.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例17	$(\text{Li}_{0.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例18	$(\text{Li}_{0.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例19	$(\text{Li}_{0.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$	70:30
実施例20	$(\text{Li}_{0.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	70:30
実施例21	$(\text{Li}_{0.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	97:3
実施例22	$(\text{Li}_{0.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	95:5
実施例23	$(\text{Li}_{0.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	30:70
実施例24	$(\text{Li}_{0.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	20:80
比較例1	LiCoO_2		
比較例2	LiNiO_2		
比較例3	$\text{LiCo}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$		
比較例4	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$		
比較例5	LiCoO_2	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	70:30

【0095】

【表2】

	初期容量 (mAh)	-20°C容量 (mAh)	サイクル維持 (%)	保存回復 (%)	過放電 回復 (%)	過充電 発熱
実施例1	661	341	82	91	97	0/20
実施例2	662	344	81	90	98	0/20
実施例3	660	340	83	92	97	0/20
実施例4	664	340	82	91	96	0/20
実施例5	662	345	82	91	98	0/20
実施例6	661	347	81	90	97	0/20
実施例7	663	346	80	92	98	0/20
実施例8	650	330	81	90	98	0/20
実施例9	652	325	82	91	97	0/20
実施例10	648	340	81	93	98	0/20
実施例11	653	328	85	92	98	0/20
実施例12	657	331	84	90	99	0/20
実施例13	649	324	80	92	98	0/20
実施例14	647	319	83	90	98	0/20
実施例15	655	324	83	90	97	0/20
実施例16	657	329	82	91	97	0/20
実施例17	653	345	84	91	98	0/20
実施例18	654	341	81	92	98	0/20
実施例19	652	328	80	92	98	0/20
実施例20	653	333	80	92	98	0/20
実施例21	649	325	82	91	88	0/20
実施例22	635	325	82	91	97	0/20
実施例23	670	342	83	90	98	0/20
実施例24	678	305	82	91	97	0/20
比較例1	621	367	78	91	62	17/20
比較例2	688	201	51	88	57	2/20
比較例3	615	358	81	65	54	0/20
比較例4	681	185	80	85	56	1/20
比較例5	655	318	82	87	85	17/20

【0096】(表2)の結果より、まず比較例の電池について述べる。比較例1の正極活物質にLiCoO₂のみを用いた電池25では、低温特性、サイクル特性は優れるが放電容量が小さく、過充電の安全性と過放電後の回復特性に問題があった。また、過放電後の電池を分解し解析したところ、負極表面上に銅の析出物が観測され過放電時に溶解した銅芯材が電池を劣化させていることがわかった。

【0097】他方、比較例2の正極活物質にLiNiO₂のみを用いた電池26では大きい放電容量は得られるが、低温特性、サイクル特性、過放電後の回復特性に問題があった。また、過放電後の電池を分解し解析したところ、負極には特に劣化要因は観察されないが、正極の結晶構造が破壊されていた。このことから、電池が正極

容量規制であるため、過放電時に正極の電位が降下し還元分解されたものと考えられた。

【0098】つぎに、比較例3の正極活物質にLiCoO₂にAlを添加したLiCo_{0.85}Al_{0.15}O₂のみを用いた電池27では、過充電時の安全性に著しい効果が得られたが、初期の放電容量が低いことと過放電の回復性が悪いという問題があり電池として十分でない。

【0099】比較例4のLiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂を正極に用いた電池28ではCoを添加した結果サイクル特性は改善されたが、低温特性と過放電後の回復特性に課題が残る。

【0100】比較例5のLiCoO₂とLiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂の混合物を正極に用いた電池29では放電容量、過放電後の回復特性などの電池特性は改善される

が、過充電時の安全性が確保できない。

【0101】次に本願発明の実施例の電池について述べる。実施例8～15の電池は実施例1～7の電池にくらべて放電容量が若干小さく、リチウム層に異種元素が入った影響が認められるが、十分使用に耐える容量であった。そしてリチウム層に異種元素が入った場合、過充電試験時での温度上昇が実施例1～7の電池に比べて小さく、より安全性が向上することがわかった。また、第二正極活物質の混合比率は実施例21～24と比較例3, 4の結果から混合することで著しい改善が認められるが、混合量としては特に5～70%の時に種々の特性がバランスよく優れた結果となった。

【0102】本発明における正極活物質を用いた電池は、放電容量が大きく、低温特性、サイクル特性、過放電後の回復特性も良好で、過充電状態における熱安定性も高いため過充電時においても高い安全性を維持でき、電池の異常環境下での信頼性に優れることがわかった。

【0103】

【発明の効果】以上説明したように、正極第一活物質として $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_w\text{O}_z$ 、(1.10 \geq x \geq 0.9, 0.98 \geq y \geq 0.85, 0.02 \leq w \leq 0.15, z =

1. 8～2. 2, Mは、Al、Cu、Zn、Mg、Ca、Ba、Srから選ばれる少なくとも一種類以上の元素)と、正極第二活物質として $\text{Li}_{\text{A}}\text{Ni}_{\text{B}}\text{M}'_{\text{C}}$ O_D(1.02 \geq A \geq 0.3, 0.98 \geq B \geq 0.5, 0.02 \leq C \leq 0.5, D=1.8～2.2, M'はCo、Mn、Cr、Fe、V、Alから選ばれる少なくとも一種類以上の元素)を混合した正極からなる非水電解質二次電池を用いることにより放電容量が大きく、低温特性、サイクル特性、耐過放電特性が良好で、過充電時の安全性に優れた電池が提供できる。

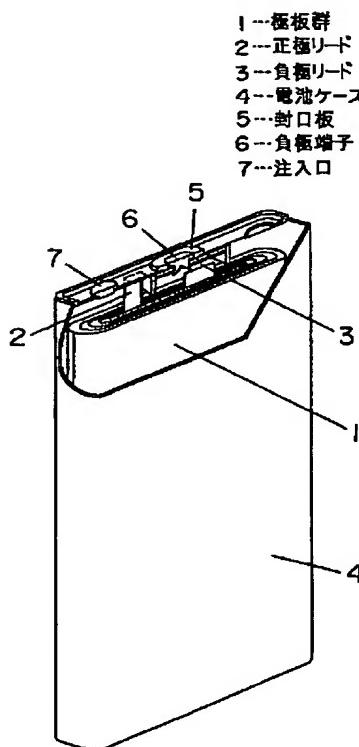
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における角型電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 極板群
- 2 正極リード
- 3 負極リード
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 負極端子
- 7 注入口

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 武野 光弘
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AK03
AK19 AL03 AL04 AL06 AL07
AL08 AL12 AL16 AM03 AM05
AM07 BJ02 BJ14 DJ16 EJ04
EJ12 HJ01 HJ02 HJ05 HJ07
5H050 AA03 AA04 AA06 AA07 AA08
AA15 BA17 CA08 CA29 CB03
CB05 CB07 CB08 CB09 CB12
EA02 EA10 EA23 EA24 FA05
HA01 HA02 HA05 HA07